


PRODUCTION OF CONDUCTIVE ORGANIC MATERIAL ORIENTED FILM AND PRODUCTION OF ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT WITH THE SAME

Patent number: JP7206599
Publication date: 1995-08-08
Inventor: WAKITA KATSUYA; HOTTA OSAMU; SONODA NOBUO; YANGU YANGU
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- international: **C09K11/06; C30B11/00; C30B23/02; C30B25/02; H01B1/12; H01L51/30; H01L51/40; C09K11/06; C30B11/00; C30B23/02; C30B25/02; H01B1/12; H01L51/05; (IPC1-7): C30B29/54; C08G61/12; C23C14/12; H01L51/00**
- european: **C09K11/06; C30B11/00; C30B23/02; C30B25/02; H01B1/12H4; H01B1/12H6; H01L51/20B2B2; H01L51/20B2B2B; H01L51/30D2B; H01L51/30D2D; H01L51/40B; H01L51/40B6**
Application number: JP19940241078 19941005
Priority number(s): US19930132348 19931006

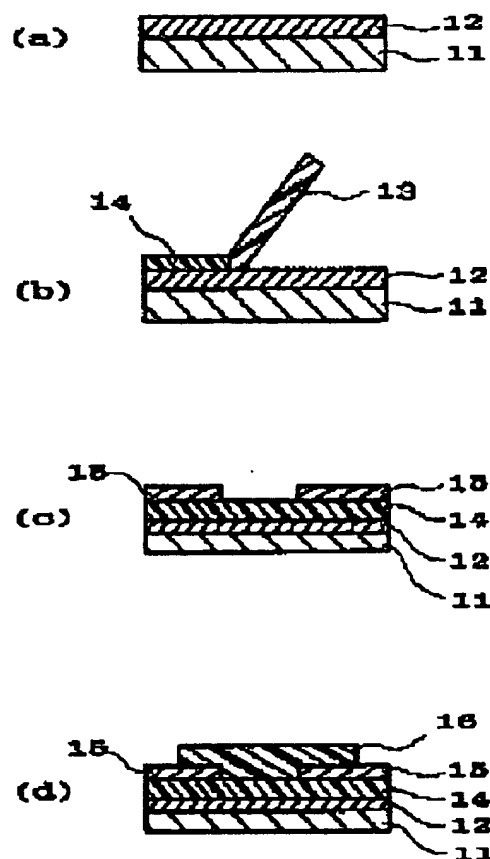
Also published as:

 US5556706 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7206599

PURPOSE: To obtain an organic electronic element large in a carrier transfer degree and excellent in characteristics as a FET element by enhancing the orientation property of a conductive organic compound and using the oriented film of the conductive organic compound. **CONSTITUTION:** A polytetrafluoroethylene rod 13 is slid on a gate-insulating layer 12 formed on a silicon substrate 11 at a speed of 1mm/sec with a pressure of 1kg/cm² in a direction to form a PTFF oriented film 14. The film 14 is covered with a mask for forming a comb type electrode used as an electric source and a drain electrode 15 thereon, and subsequently subjected to the deposition of chromium and gold under a vacuum of 1X10⁻⁵ Torr. While the electrode 15 is partially covered with an aluminum foil, 5,5'-dimethylsesquithiophene (DMSxT) for forming an organic semiconductor layer is vacuum-deposited. The element formation-free side of the substrate is rubbed to use the silicon substrate itself as a gate electrode.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Family list**4** family members for:**JP7206599**

Derived from 4 applications.

- 1 PRODUCTION OF CONDUCTIVE ORGANIC MATERIAL ORIENTED FILM AND PRODUCTION OF ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT WITH THE SAME**
Publication info: **JP7206599 A** - 1995-08-08
- 2 Method of manufacturing organic oriented film and method of manufacturing electronic device**
Publication info: **US5546889 A** - 1996-08-20
- 3 Conductive layered product and method of manufacturing the same**
Publication info: **US5556706 A** - 1996-09-17
- 4 Method of manufacturing organic oriented film and method of manufacturing electronic device**
Publication info: **US5912473 A** - 1999-06-15

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-206599

(43)公開日 平成7年(1995)8月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/54		8216-4G		
C 0 8 G 61/12	N L J			
C 2 3 C 14/12		9271-4K		
H 0 1 L 51/00				

H 0 1 L 29/ 28

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

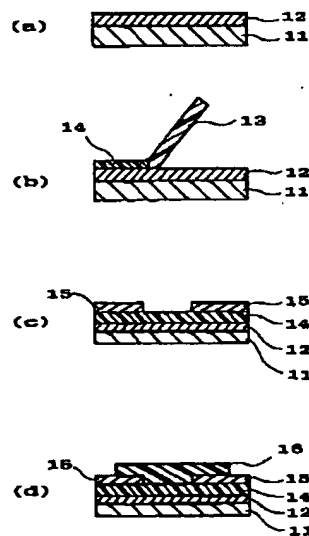
(21)出願番号	特願平6-241078	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成6年(1994)10月5日	(72)発明者	脇田 克也 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31)優先権主張番号	0 8 / 1 3 2 3 4 8	(72)発明者	堀田 収 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32)優先日	1993年10月6日	(72)発明者	園田 信雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33)優先権主張国	米国 (U S)	(74)代理人	弁理士 池内 寛幸 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性有機材料配向膜の製造方法及び導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 導電性有機化合物の配向性を高め、導電性有機化合物配向膜を用いることによりキャリア移動度が大きくFET素子としての特性に優れた有機電子素子を得る。

【構成】 シリコン基板11上に形成したゲート絶縁層12の上にポリテトラフルオロエチレンロッド13を1 kg/cm²圧で一定方向に1 mm/secの速度でスライドさせることによりPTFE配向膜14を形成する。その上にソース及びドレイン電極15として用いる櫛型電極形成のためのマスクをつけながら1×10⁻⁶Torrの真空中でクロム及び金を蒸着する。電極15の一部をアルミホイルで覆いながら有機半導体層である5, 5'-ジメチルセクシチオフェン(DMSxT)を蒸着する。素子を形成していない側のシリコン基板を研磨することによりシリコン基板11自身をゲート電極とする。



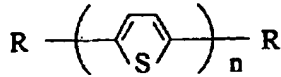
- 11 シリコン基板
- 12 シリコン酸化膜
- 13 PTFEロッド
- 14 PTFE配向膜
- 15 クロム・金電極 (ソース・ドレイン電極)
- 16 有機導電性材料層

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の上に下記式（化1）で示されるオリゴチオフェン化合物を接触させることによりオリゴチオフェン化合物配向膜を形成する導電性有機材料配向膜の製造方法。

【化1】



【請求項2】 オリゴチオフェン化合物配向膜を、対向する2つの電極間に配置させてなる有機電子素子の製造方法であって、基板上に配向処理されて形成されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面に、オリゴチオフェン化合物を接触させることにより、前記ポリテトラフルオロエチレンの配向方向に沿ってオリゴチオフェン分子長軸が配向結晶化した、前記オリゴチオフェン化合物配向膜を形成する導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法。

【請求項3】 ポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面に接触させるオリゴチオフェン化合物が、異なる2種類以上のオリゴチオフェン化合物である請求項2に記載の有機電子素子の製造方法。

【請求項4】 オリゴチオフェン化合物の重合度が4以上6以下である請求項1に記載の導電性有機材料配向膜の製造方法又は請求項2に記載の導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法。

【請求項5】 オリゴチオフェン化合物分子の両末端のα位がアルキル基で置換されている請求項1に記載の導電性有機材料配向膜の製造方法又は請求項2に記載の導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法。

【請求項6】 ポリテトラフルオロエチレン配向膜の上にオリゴチオフェン化合物を接触させる方法が気相法または溶液からのキャスト法による請求項1に記載の導電性有機材料配向膜の製造方法又は請求項2に記載の有機電子素子の製造方法。

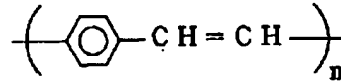
【請求項7】 ポリテトラフルオロエチレン配向膜に気相法からオリゴチオフェン化合物を接触させる際にポリテトラフルオロエチレン配向膜を加熱しながら接触させる請求項1に記載の導電性有機材料配向膜の製造方法又は請求項2に記載の導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法。

【請求項8】 下記式（化2）で示されるポリフェニレンビニレンまたはその誘導体からなる配向膜を、対向する2つの電極間に配置させてなる導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法であって、基板上に配向処理されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面にポリフェニレンビニレンまたはその誘導体を接触させて、前記ポリフェニレンビニレンまたはその誘導体からなる配向膜を形成する導電性有機材料配向膜を用いた有

2

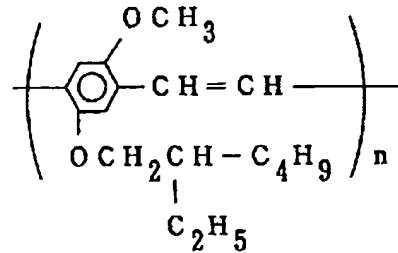
有機電子素子の製造方法。

【化2】



【請求項9】 ポリフェニレンビニレン誘導体が、下記式（化3）で示されるポリ（2-メトキシ、5-（2'-エチルヘキシルオキシ）-1,4-フェニレンビニレン）である請求項8に記載の導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法。

【化3】



【請求項10】 ポリテトラフルオロエチレン配向膜の上にポリフェニレンビニレンまたはその誘導体を接触させる方法が溶液からのキャスト法による請求項8に記載の導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性オリゴマー及び導電性高分子などの導電性有機材料の配向性を制御する製造方法及び導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法に関するもので、一例として前記導電性有機材料配向膜を用いた電界効果トランジスタ素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、導電性オリゴマーや導電性ポリマーなどの有機電子材料に関する研究が精力的になされており、これらの材料を用いた種々の電子素子が提案されている。これら有機電子材料として、ポリアセチレンで代表される様な共役2重結合をもつ導電性高分子やオリゴチオフェンやフタロシアニンに代表される比較的低分子の有機化合物などが挙げられる。これらの有機電子材料は、分子中を自由に移動できるπ電子系を持つことを特徴とし、これらの材料を電子素子として用いる際には材料中における電子（または正孔）の移動のし易さが非常に大切である。

【0003】 この、材料中における電子（または正孔）の移動のし易さに大きく影響を及ぼす因子の一つに分子もしくは分子鎖の配向状態という問題が存在していた。従来、有機電子材料の配向方法としては、化合物固有の分子間もしくは分子鎖間相互作用に基づく自然配向、導

電性ポリマーを形成する基板上に微細溝を設け、反応触媒をこの微細溝に埋め込むことによりポリマー形成時に選択的に配向させる方法（特開平3-218691号公報）、電解重合法によって導電性ポリマーを作製する際に湿潤状態の導電性ポリマーの両端を固定し、段階的に乾燥・熱処理することによりその収縮力から配向させる方法（特開平2-44607号公報）、導電性ポリマーの両端を固定し機械的に延伸することによって配向させる方法があった。さらに導電性オリゴマーに至っては分子が有する置換基同士の相互作用やファンデルワールス力による自然配向に負う点が多かった。

【0004】また、各種電子素子の中でも電界効果トランジスタ（以下FET）は、例えば液晶表示装置等に駆動素子として用いられ、導電性有機材料による従来例としてはポリピロール、ポリチオフェン等の π -共役系高分子を中心とする π -共役系化合物を用いたもの（特開平3-255669号公報）またはオリゴチオフェン化合物を用いたもの（Gilles Horowitz他：ジャーナル オブ モレキュラー エレクトロニクス：Gilles Horowitz et al, J. Molecular Electronics, 7, 85 (1991)）等が報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし従来の技術においては、大面積における導電性有機材料の配向及び薄膜状態での配向は不適であり、困難であった。さらに材料中におけるキャリア移動度が低いために導電性有機材料を用いて作製されたFET素子をはじめとする電子素子の特性としては不十分であった。このことは主に、キャリアが材料中での移動過程においてトラップされることに起因し、特に材料の低い配向性に帰せられる。

【0006】この欠点を解決する目的で例えば、T. Dyreklevらは機械的に延伸・配向させたポリチオフェン誘導体を用いることを提案している（T. Dyreklev他：シンセティック メタルズ：P. Dyreklev et al, Synthetic Metals, 57, 4093(1993)）。しかしながら、このような試みでも達成される移動度は、高々 $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 程度であり、電子素子として利用するには不十分であった。その上、電子素子の製造法は、例えばFET素子に適用される場合、機械的に延伸したフィルムをゲート絶縁膜上に圧着するというもので、工業的に実施が困難な上に、上記引例の著者ら自身が述べているように、ゲート絶縁膜に対する良好な接着は得られない。

【0007】一方、ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFE）配向膜を用いた分子配列技術は種々の材料、特にポリマー材料に応用されてその有用性が示されているが、オリゴチオフェン化合物に代表される導電性オリゴマーのような剛直で比較的低分子量の材料における配向に関しては、その有用性が必ずしも明確ではなかった。

【0008】本発明ではこの分子配列技術をオリゴチオ

フェン材料に応用することで、PTFE配向膜を用いた分子配列技術の有用性を確認し、電子素子へと応用する際の大幅面積における高い配向性及び薄膜状態における高い配向性を得ることを目的とし、さらには伝導電子の移動度を高くする配向方法を提供することを目的とする。

【0009】また本発明は、特に有機電子材料の配向性を改善してキャリア移動度を高めることによって電子素子の特性を向上させることを目的とする。具体的には、PTFE配向膜上にエピタキシャル的に積層して配向させたオリゴチオフェン化合物またはポリフェニレンビニレン化合物または異なる2種類またはそれ以上のオリゴチオフェン混合物を電子素子の機能材料として用いることによりキャリア移動度を向上させ、優れた有機電子素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の導電性有機材料配向膜の製造方法は、基板上に形成されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の上に前記式（化1）で示されるオリゴチオフェン化合物を接触させることによりオリゴチオフェン化合物配向膜を形成するという構成を備えたものである。

【0011】次に、本発明の第一の有機電子素子の製造方法は、オリゴチオフェン化合物配向膜を、対向する2つの電極間に配置させてなる有機電子素子の製造方法であって、基板上に配向処理されて形成されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面に、オリゴチオフェン化合物を接触させることにより、前記ポリテトラフルオロエチレンの配向方向に沿ってオリゴチオフェン分子長軸が配向結晶化した、前記オリゴチオフェン化合物配向膜を形成するという構成を備えたものである。

【0012】前記構成においては、ポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面に接触させるオリゴチオフェン化合物が、異なる2種類以上のオリゴチオフェン化合物であることが好ましい。

【0013】また前記構成においては、オリゴチオフェン化合物の重合度が4以上6以下であることが好ましい。また前記構成においては、オリゴチオフェン化合物分子の両末端の α 位がアルキル基で置換されていることが好ましい。

【0014】また前記構成においては、ポリテトラフルオロエチレン配向膜の上にオリゴチオフェン化合物を接触させる方法が気相法または溶液からのキャスト法によることが好ましい。

【0015】また前記構成においては、ポリテトラフルオロエチレン配向膜に気相法からオリゴチオフェン化合物を接触させる際にポリテトラフルオロエチレン配向膜を加熱しながら接触させることが好ましい。

【0016】次に、本発明の第二の有機電子素子の製造方法は、前記式（化2）で示されるポリフェニレンビニレンまたはその誘導体からなる配向膜を、対向する2つ

の電極間に配置させてなる導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法であって、基板上に配向処理されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面にポリフェニレンビニレンまたはその誘導体を接触させて、前記ポリフェニレンビニレンまたはその誘導体からなる配向膜を形成するという構成を備えたものである。

【0017】また前記構成においては、ポリフェニレンビニレン誘導体が、前記式(化3)で示されるポリ(2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)であることが好ましい。

また、前記式(化2)及び(化3)において、nは10以上であることが好ましい。

【0018】また前記構成においては、ポリテトラフルオロエチレン配向膜の上にポリフェニレンビニレンまたはその誘導体を接触させる方法が溶液からのキャスト法によることが好ましい。

【0019】

【作用】前記本発明の導電性有機材料配向膜の製造方法によれば、基板上に形成されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の上に前記式(化1)で示されるオリゴチオフェン化合物を接触させることによりオリゴチオフェン化合物配向膜を形成することにより、導電性有機材料配向膜を容易に形成することが可能となる。

【0020】次に本発明の第一の有機電子素子の製造方法によれば、オリゴチオフェン化合物配向膜を、対向する2つの電極間に配置させてなる有機電子素子の製造方法であって、基板上に配向処理されて形成されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面に、オリゴチオフェン化合物を接触させ、前記ポリテトラフルオロエチレンの配向方向に沿ってオリゴチオフェン分子長軸が配向結晶化した、前記オリゴチオフェン化合物配向膜を形成することにより、優れた有機電子素子を容易に製造することができる。

【0021】また、ポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面に接触させるオリゴチオフェン化合物が、異なる2種類以上のオリゴチオフェン化合物であるという本発明の好ましい例によれば、2種類またはそれ以上のオリゴチオフェン化合物を同時に一方向に配向させることによって、有機電子材料の特性を向上させることができる。

【0022】また、オリゴチオフェン化合物の重合度が4以上6以下であるという本発明の好ましい例によれば、電導度及び移動度に優れた導電性有機材料配向膜又は有機電子素子を達成できる。

【0023】また、オリゴチオフェン化合物分子の両末端の α 位がアルキル基で置換されているという本発明の好ましい例によれば、移動度の高い材料を用いることにより特に優れた特性を有する電子素子を作製することができる。

【0024】また、ポリテトラフルオロエチレン配向膜

の上にオリゴチオフェン化合物を接触させる方法が気相法または溶液からのキャスト法によるという本発明の好ましい例によれば、積層する導電性有機材料の膜厚を任意に制御することが可能となる。

【0025】また、ポリテトラフルオロエチレン配向膜に気相法からオリゴチオフェン化合物を接触させる際にポリテトラフルオロエチレン配向膜を加熱しながら接触させるという本発明の好ましい例によれば、さらに配向性の高い導電性有機材料配向膜を形成することが可能となる。これはPTFE配向膜によって部分的に配向した導電性有機材料の結晶が加熱されることにより成長し、配向性の高いより大きな結晶となることによるものである。

【0026】次に、本発明の第二の有機電子素子の製造方法によれば、前記式(化2)で示されるポリフェニレンビニレンまたはその誘導体からなる配向膜を、対向する2つの電極間に配置させてなる導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法であって、基板上に配向処理されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面にポリフェニレンビニレンまたはその誘導体を接触させて、前記ポリフェニレンビニレンまたはその誘導体からなる配向膜を形成することにより、優れた有機電子素子を容易に製造することができる。

【0027】また、ポリフェニレンビニレン誘導体が、前記式(化3)で示されるポリ(2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)であるという本発明の好ましい例によれば、移動度が高く、溶解性にも優れた材料を用いることにより有機電子素子の特性をさらに向上させることが可能となる。

【0028】また、ポリテトラフルオロエチレン配向膜の上にポリフェニレンビニレンまたはその誘導体を接触させる方法が溶液からのキャスト法によるという本発明の好ましい例によれば、積層する導電性有機材料の膜厚を任意に制御することが可能となる。

【0029】

【実施例】以下本発明を具体的に説明する。前記導電性有機材料配向膜の製造方法によれば、基板上に形成されたPTFE配向膜の影響により気相または溶液からのキャスト法からオリゴチオフェン化合物を代表とする導電性有機材料配向膜を形成することが容易に可能となる。また、本実施例において適用される重合度が4から6であるオリゴチオフェンは特に配向性を向上させていない場合にも電導度が重合度4(以下4量体)の場合に 10^{-10} S/cm、重合度が5(以下5量体)の場合に 10^{-8} S/cm、重合度が6(以下6量体)の場合に 10^{-6} S/cmと報告されており(J. Molecular Electronics, 7, 85 (1991))、電子素子として応用する導電性材料としては好ましいものである。そして移動度の点においても5量体で 10^{-5} cm²/V/s、6量体で 5×10

$\sim 4 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と有機材料を用いた電子素子作製において好ましいものとなっている。また、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体は、一群の導電性高分子の中でも、高い移動度を示すことによって特徴づけられ、好ましいものである。

【0030】そしてさらに本実施例において、オリゴチオフェンを用いた場合及びポリフェニレンビニレンまたはその誘導体を用いた場合共に、これらの材料の配向性の向上によって移動度を向上させることが可能になり、電子素子の特性を向上させることが出来る。特に、オリゴチオフェン化合物は結晶性が高いので、配向が容易で好ましい。

【0031】また、PTFE配向膜に導電性有機材料を接触させる方法として気相または溶液からのキャスト法を用いていることにより、積層する導電性有機材料の膜厚を任意に制御することが可能となる。また、気相法から導電性有機材料を積層してゆく際にPTFE配向膜を加熱することによりさらに配向性の高い導電性有機材料配向膜を形成することが可能となる。これはPTFE配向膜によって部分的に配向した導電性有機材料の結晶が加熱されることにより成長し、配向性の高いより大きな結晶となることによるものである。

【0032】さらに、異なる2種類またはそれ以上のオリゴチオフェン化合物を用いる場合には、単なる配向による効果以外に、材料の混合それ自体による特異な効果が発揮される。ここで、異なる化合物という場合、異なる重合度を持つ化合物及び同じ重合度であっても置換基、とりわけオリゴチオフェン分子の両末端の α 位における置換基が異なる化合物の両方の意味をもつ。混合による効果の発現の機構は現在のところよく分かっていないが、電子素子を駆動する際に有機電子材料中に生起する荷電種の2量化による安定化が引き起こす伝導の活性化エネルギーの上昇を、材料の混合によって防ぐことと関係すると考えられる。荷電種の2量化による安定化については、例えば堀田らの文献(ジャーナル オブ フィジカルケミストリー: S. Hotta et al, J. Phys. Chem., 97, 7427 (1993))に記載がある。このような混合による効果は、配向による効果と区別して考える必要があるが、2種類またはそれ以上のオリゴチオフェン化合物を同時に一方に配向させることによって、より優れた効果が実現できる。

【0033】また、オリゴチオフェン化合物の末端 α 位がアルキル基で置換されたオリゴチオフェン誘導体においては詳細な理由は不明であるが、無置換のオリゴチオフェン化合物に比べて移動度が高いことが報告されており(H. Akimichi他: アプライドフィジックス レターズ: H. Akimichi et al, Appl. Phys. Lett., 58, (14), 1500 (1991))、このようなオリゴチオフェンの使用によって特に優れた特性を持つ電子素子を作製することが可能となる。またこれ以外にも、分子の両端をアルキルチオも

しくはトリメチルシリル置換した化合物も同様の目的で有効に用いられる。これらの化合物の合成については、例えば堀田及び藁谷らによってジャーナル・オブ・マテリアル・ケミストリー第1巻835頁(S. Hotta, K. Wagarai: J. Mater. Chem., 1, 835(1991))に、ヒルらによってケミストリー・オブ・マテリアルズ第4巻1106頁(M. G. Hill et al, Chemistry of Materials, 4, 1106 (1992))に、またグエイらによってケミストリー・オブ・マテリアルズ第4巻254頁(J. Guay et al, Chemistry of Materials, 4, 254(1992))に報告されている。

【0034】配向の機構は、PTFE配向膜へのエピタキシャル的な成長によるものと思われる。これに関しては、J. C. Wittmann, P. Smithらによる報告(Nature, 352, 414(1991))に記載がある。この場合、オリゴチオフェンなどの分子長軸の発達した有機化合物は、その分子長軸をPTFE配向膜におけるPTFE分子鎖に平行させて配向する。またポリフェニレンなどの高分子化合物も、同様にその高分子鎖をPTFE配向膜におけるPTFE分子鎖に平行させて配向する。このために、本発明において有効に用いられる材料は、オリゴチオフェンやポリフェニレンビニレンまたはその誘導体のみに限られない。これ以外にも、たとえば、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレンなどの π 電子共役系をもつ導電性高分子及びそれらの骨格を持つオリゴマー化合物やオリゴフェニレンビニレンなどが有効に用いられ得る。上記の導電性高分子は例えばハンドブック オブ コンダクティングポリマーズ第1巻及び第2巻(Handbook of Conducting Polymers, Vols. 1 and 2)などに記載がある。また、オリゴマー化合物に関しては、W. T. Hoveeらによってジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ第113巻5887頁(W. T. Hovee et al, J. American Chem. Soc., 113, 5887 (1991))、A. Takimotoらによってジャパニーズジャーナル オブ アプライド フィジックス第32巻971頁(A. Takimoto et al, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 971 (1993))、A. Sakamotoらによってシンセティックメタルズ第55巻593頁(A. Sakamoto et al, Synthetic Metals, 55, 593(1993))、C. J. Toussaintによってアクタ クリスタル第21巻1002頁(C. J. Toussaint, Acta Cryst., 21, 1002 (1966))などに合成や構造及び物性などに関する記述がみられる。

【0035】なお、PTFE配向膜の形成方法についてもやはり上述のWittmannらの報告に記載がある。その一例は、ガラスやシリコンウエハなどの適当な基板上にPTFEロッドを押圧しながら、一方に掃引するという極めて簡便なものである。導電性有機材料の配向は、これらの材料のPTFE配向膜への直接の接触によって容易に実現し得る。この手段として、例えば通常行われる

真空蒸着や溶媒からのキャストなどの方法が有効に利用できる。

【0036】本実施例で言うオリゴチオフェン化合物とは重合度3以上のオリゴチオフェン及び置換基としてアルキル基を有するオリゴチオフェン誘導体であり、特に重合度が4から6のオリゴチオフェン及び分子鎖末端の α 位にアルキル基が結合した誘導体が好ましい。これらのアルキル置換誘導体において、分子鎖末端に結合したアルキル基の疎水的相互作用が材料の良好な結晶性をもたらすのみならず、PTFE配向膜表面との親和性を向上させて材料の配向性を高めるからである。具体的にはターチオフェン(3量体)、クウォターチオフェン(4量体)、クウィンキチオフェン(5量体)、セキシチオフェン(6量体)、5, 5'-ジメチルターチオフェン、5, 5'-ジメチルクウォターチオフェン、5, 5'-ジメチルクウィンキチオフェン、5, 5'-ジメチルセキシチオフェン、5, 5'-ジエチルターチオフェン、5, 5'-ジエチルクウォターチオフェン、5, 5'-ジエチルクウィンキチオフェン、5, 5'-ジエチルセキシチオフェン等が本実施例において有効に用い得る。

【0037】また、本実施例におけるオリゴチオフェンの分子鎖の末端 α 位に結合するアルキル基は炭素数1及び2が好ましいが、これに限定されない。さらに、オリゴチオフェンの重合度は、7以上のものも有効に用いられる。例えば、ジャーナルオブアメリカンケミカルソサエティ第113巻5887頁(W.T.Hoeve et al, Journal of American Chemical Society, 113, 5887 (1991))に、ホーヴェらが11量体までのオリゴチオフェンの合成を報告している。また、フィシュらは、Organic Materials for Nonlinear Optics (英国化学協会第176頁(1989))に14量体までのオリゴチオフェンについて、重合度の増大にともなってエネルギーギャップが単調減少することを報告している。

【0038】本実施例におけるPTFE配向膜とはJ. C. Wittmann, P. Smithらによって報告された(Nature, 352, 414 (1991))手法に基づいて作製された配向膜である。具体的には、滑らかな表面を有するガラス基板、シリコン基板等の基板を加熱し、PTFEからなる棒を基板方向に加圧させながらスライドさせてゆくことによりPTFE分子鎖がスライドさせてゆく方向に沿ったPTFE配向膜を形成することができる。

【0039】さらに、本実施例におけるオリゴチオフェン配向膜を形成する方法としては、真空蒸着法、CVD法、MBE法等の気相法からの方法、スピンコーティング法、ブレードコーティング法等の溶液からのキャスト法、PTFEの融点(340℃)以下の融点をもつ化合物である場合は、PTFE配向膜上で融解・固化させる固相法が挙げられる。また、本実施例におけるポリフェ

ニレンまたはその誘導体膜を形成する方法としては、スピンコーティング法、ブレードコーティング法等の溶液からのキャスト法、PTFE配向膜上で融解・固化させる固相法が挙げられる。

【0040】キャスト法により作製する際のオリゴチオフェンを溶解させる溶剤としてはクロロベンゼン、クロロホルム、塩化メチル、アセトン、キシレン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド(DMF)等が好ましいが、これに限定されることはない。

【0041】本実施例における電子素子のうちFET素子の製造方法を図9を参照して説明する。

(1) n-ドーパされたシリコン基板11の片側を熱酸化して SiO_2 からなるゲート絶縁層12を形成する。

(2) シリコン基板を適当な温度に加熱し、ゲート絶縁層の上にPTFEロッド13を適当な圧力で押し、一定方向に一定速度で掃引してPTFE配向薄膜14を積層する。

(3) PTFE配向薄膜14を積層したゲート絶縁層12の上に真空蒸着装置にてクロム及び金から構成される櫛形のソース及びドレイン電極15を設ける。

(4) 有機電子材料からなる有機層16を気相からの蒸着法または溶液からのキャスト法にてソース及びドレイン電極上及びこれらの電極間に連続的に配置・形成する。

(5) 素子が形成されていない方のシリコン基板を研磨し、表面層を削り取って基板11自身をゲート電極とする。この後、金線を銀ペーストにて3種類の各電極と接続し、取出線とする。

【0042】有機電子材料層16とゲート電極とを隔てるゲート絶縁材料12としての無機材料としては SiO_2 、 Ta_2O_5 等有機電子材料層16としてはシアノエチルプルラン、ポリビニルアルコール等の高分子系絶縁材料が挙げられるがこれに限定されない。また、高分子系絶縁材料を用いる場合は、ゲート絶縁層12は例えば溶液からのスピンコーティングによって形成し得る。

【0043】また、本実施例はこのようなFET素子以外にも、本実施例に係わる導電性有機材料を対向する2つの電極の間に連続的に配置させた形態を持つ電子素子にも有効に適用し得る。

【0044】以下具体例を用いてさらに詳細に説明する。

(実施例1) PTFE配向膜を形成したガラス基板を真空蒸着装置内に入れ、 1×10^{-5} Torrの真空中で5, 5'-ジメチルセキシチオフェン(以下DMSxT)を蒸着させた。蒸着は、タングステンボートに10mgのDMSxTを入れ、蒸着源から基板面までの距離を10cmとし、抵抗加熱により行った。この時蒸着源に流れた電流は29~30Ampsであった。PTFE配向膜上に形成されたDMSxT膜に対しTEM(透過型電子顕微鏡)及び吸収スペクトルの2色性を測

定した。図1にDMSxTの吸収スペクトルを示す。PTFE分子鎖に対して平行方向の吸収が大きく観測され、特に $\pi-\pi^*$ 遷移の光吸収エネルギーである3.6 eVにおいてPTFE分子鎖方向(PTFEの配向方向)に対する配向したオリゴチオフェン分子の吸収強度比は平行方向/垂直方向で約1.94であった。さらにPTFE配向膜を使用しないガラス基板のみに蒸着したDMSxTは基板面に対しオリゴチオフェンの分子鎖が垂直に立った状態で結晶化しているのに対し、PTFE配向膜上に形成されたオリゴチオフェンは分子鎖がPTFE配向方向に平行に配向されて結晶化していることが確認された。図2(a)に配向させたDMSxT膜のTEM写真、及び図2(b)に電子線回折図を示す。

【0045】(実施例2) PTFE配向膜を形成したガラス基板を真空蒸着装置内に入れ、 1×10^{-5} Torrの真空下で5, 5'-ジメチルクウインキチオフェン(以下DMQqT)を蒸着させた。蒸着は、タングステンボートに10mgのDMQqTを入れ、蒸着源から基板面までの距離を10cmとし、抵抗加熱により行った。この時蒸着源に流れた電流は26~27Ampsであった。図3にDMQqTの吸収スペクトルを示す。PTFE分子鎖に対して平行方向の吸収が大きく観測され、特に $\pi-\pi^*$ 遷移の光吸収エネルギーである3.6 eVにおいてPTFE分子鎖方向(PTFEの配向方向)に対する吸収強度比は平行方向/垂直方向で約1.45であった。さらにPTFE配向膜を使用しないガラス基板のみに蒸着したDMQqTは基板面に対しオリゴチオフェンの分子鎖が垂直に立った状態で結晶化しているのに対し、PTFE配向膜上に形成されたオリゴチオフェンは分子鎖がPTFE配向方向に平行に配向されて結晶化していることが確認された。図4(a)に配向させたDMQqT膜のTEM写真、及び図4(b)に電子線回折図を示す。

【0046】(実施例3) PTFE配向膜を形成したガラス基板を真空蒸着装置内に入れ、 1×10^{-5} Torrの真空下で5, 5'-ジメチルクウォーターチオフェン(以下DMQtT)を蒸着させた。蒸着は、タングステンボートに10mgのDMQtTを入れ、蒸着源から基板面までの距離を10cmとし、抵抗加熱により行った。この時蒸着源に流れた電流は23~24Ampsであった。図5にDMQtTの吸収スペクトルを示す。PTFE分子鎖に対して平行方向の吸収が大きく観測され、特に $\pi-\pi^*$ 遷移の光吸収エネルギーである3.6 eVにおいてPTFE分子鎖方向(PTFEの配向方向)に対する吸収強度比は平行方向/垂直方向比で約1.6であった。さらにPTFE配向膜を使用しないガラス基板のみに蒸着したDMQtTは基板面に対しオリゴチオフェンの分子鎖が垂直に立った状態で結晶化しているのに対し、PTFE配向膜上に形成されたオリゴチオフェンは分子鎖がPTFE配向方向に平行に配向され

て結晶化していることが確認された。図6に配向させたDMQtTのTEM写真、及び図7に電子線回折図を示す。

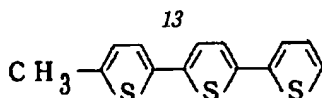
【0047】(実施例4) PTFE配向膜を形成したガラス基板を真空蒸着装置内に入れ、 1×10^{-5} Torrの真空下で5, 5'-ジメチルクウインキチオフェン(以下DMQqT)を蒸着させた。この蒸着の際には、PTFE配向膜が形成されているガラス基板を80℃にて加熱し続けていた。蒸着は、タングステンボートに2mgのDMQqTを入れ、蒸着源から基板面までの距離を10cmとし、抵抗加熱により行った。この時蒸着源に流れた電流は26~27Ampsであった。PTFE配向膜上に形成されたDMQqT膜に対しTEM(透過型電子顕微鏡)及び吸収スペクトルの2色性を測定した。図8にDMQqTの吸収スペクトルを示す。PTFE分子鎖に対して平行方向の吸収が大きく観測され、特に $\pi-\pi^*$ 遷移の光吸収エネルギーである3.6 eVにおいてPTFE分子鎖方向(PTFEの配向方向)に対する配向したオリゴチオフェン分子の吸収強度比は平行方向/垂直方向で約2.44であった。

【0048】(実施例5) 以下の方法に従って、5, 5'-ジメチルセクシチオフェンを合成した。
n-プロモサクシニミド0.1モル(17.80g)及び2, 2'-ビチオフェン0.1モル(16.63g)をそれぞれ125mlのメタノールに懸濁または溶解させて混合し、5-プロモ-2, 2'-ビチオフェンを合成した。

【0049】一方、R. M. Kellogg 他、ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリ第33巻2902-2909頁(R. M. Kellogg et al, J. Org. Chem., 33, 2902 (1968年))に記載されている方法にしたがって2-メチル-5-プロモチオフェンを合成し、真空蒸留で精製した。これから0.092mol(16.80g)を分取し、60mlのジエチルエーテルに溶解させ、これを分液ロートを通して、等モルのマグネシウム(2.24g)を分散させたジエチルエーテル120ml中に加えて4時間攪拌し、グリニヤール試薬を調製した。これに触媒量(0.75g)の1, 3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパンニッケル(II)クロライドを加え、次いで上で合成した5-プロモ-2, 2'-ビチオフェンを70mlのジエチルエーテルに溶解させた溶液を滴下して、一昼夜攪拌した後4時間還流して下記式(化4)で示される黄褐色の5-メチル-2, 2': 5', 2''-ターチオフェン(16.5g)を得た。これを320mlのメタノールから再結晶して8.7gの結晶を得た。

【0050】

【化4】



【0051】さらに、この結晶から4.0gを分取して40mlのアセトンに溶解させ、一方で3.0gのn-プロモサクシイミドを40mlのアセトンに溶解させて2つの溶液を調製した。これらの溶液を混合して5-メチル-5'-ブプロモ-2, 2': 5', 2''-ターチオフェンの沈澱を得てこれを濾過し、多量の水で洗浄した。この沈澱を750 mlのメタノールから再結晶して2.52gの結晶を得た。

【0052】次いで、ビス(トリフェニルフォスフィン) ニッケル(II) クロライド1.93 g、亜鉛粉末3.86g及びテトラブチルアンモニウムヨード10.91 gの固形混合物に蒸留したTHF70mlを加え、攪拌して懸濁液の色が濃い赤褐色を呈したのち、上記の結晶をこの懸濁液中に投入した。これを約80℃に加熱して5時間還流した後溶液を冷却し、3規定の塩酸120mlで処理して1.2gの赤褐色の5, 5'-ジメチルセクシチオフェンの固体を得た。さらにこれをクロロベンゼンから再結晶して橙色の金属光沢を持つ結晶を得た。

【0053】以下に5, 5'-ジメチルセクシチオフェンを有機半導体層(有機電子材料層16)としてシリコン/PTFE上に蒸着したFET素子の作製方法を記す。

【0054】熱酸化膜が片側表面に形成されているn-ドープされたシリコン基板11の熱酸化膜上に、以下のようにしてPTFE配向膜14を形成した。すなわち、ゲート絶縁層12となる熱酸化膜を有するシリコン基板11の基板温度を300℃まで加熱し、基板温度とほぼ同じ温度にまで加熱したPTFEロッド13によって基板に圧力(1kg/cm²)を加えながら基板上を一定方向に一定速度(1mm/sec)でスライドさせることにより形成した。本実施例においては熱酸化膜及びPTFE配向膜14の厚*

14

*みはそれぞれ100nm及び50nmであった。熱酸化膜及びPTFE配向膜14の厚みは、他の実施例でも全て同じにした。次に、作製したPTFE配向膜14上にソース及びドレイン電極15として用いる櫛形電極形成のためのマスクをつけながら、1×10⁻⁵ Torrの真空下でクロム及び金を蒸着した。クロム層を約15nm形成した後、金層を約150nm蒸着した。この際には、基板と金電極との密着性を向上させるためにクロム層を蒸着した後、金の蒸着を行なっている。

【0055】作製した電極15の一部をアルミホイル等にて覆いながら、有機半導体層である5, 5'-ジメチルセクシチオフェン(以下DMSxT)を蒸着した。この蒸着は、タングステンボートに10mgのDMSxTを入れ、蒸着源から基板面までの距離を10cmとし、抵抗加熱により行った。

【0056】この時蒸着源に流れた電流は29~30Aであり、DMSxT層の厚みは約500nmであった。ここで、先に作製した櫛形電極をFET素子のソース及びドレイン電極15とし、素子を形成していない側のシリコン基板を研磨し、空気中において形成された表面酸化膜を削り取るにより、シリコン基板11自身をゲート電極とし、熱酸化膜をゲート絶縁層とした。本実施例で作製したFET素子におけるチャネル長は200μm、チャネル幅は6mmであった。さらに、測定はFET素子の各電極に直径0.1mmの金線を銀ペーストにて接続し、半導体パラメーターアナライザー(4145A Yokogawa-Hewlett-Packard, Ltd)によってI-V特性を測定し移動度を算出した。移動度の算出はS.M. Sze, "Physics of semiconductor device", 2nd ed., 440 (Wiley, New York, 1981)において示されている移動度の算出式を用いて行った。即ち、I-V特性の線形領域においては、下記式(数1)の関係が成立する。

【0057】

【数1】

$$I_D = (\mu C_0 Z / L) [(V_G - V_T) V_D - V_D^2 / 2]$$

【0058】ここで、C₀は単位面積当たりのゲート絶縁層のキャパシタンス、Zはチャネル幅、Lはチャネル長、V_Tは閾値電圧、V_G及びV_Dはそれぞれゲート電圧及びドレイン電極電圧を指している。なお、本実施例のようにシリコン熱酸化膜の上にテフロン配向膜を形成した場合には、算出式で用いるキャパシタンスはシリコン熱酸化膜のキャパシタンスとPTFEのキャパシタンスとの直列キャパシタンスとなる。さらに(数1)において、ドレイン電圧(V_D)を一定としてゲート電圧(V_G)の変化に対するドレイン電流(I_D)の差分をとると(数1)は簡略化され、下記式(数2)となる。

【0059】

【数2】

$$\Delta I_D / \Delta V_G = (\mu C_0 Z / L) V_D$$

【0060】この簡略化された式にI-V特性より得られた数値を代入し、移動度を算出した。ここで、ソース及びドレイン電極に印加される電界の方向とPTFE分子配向鎖との方向を一致させた。この結果、1.4×10⁻³ cm²/V/sの移動度を得た。また、ソース及びドレイン電極に印可される電界の方向とPTFE分子配向鎖との方向を垂直に設定し、他の作製条件を等しくした素子を作製して移動度を求めた。素子はチャネル幅200μm、チャネル長6mmにて作製した。前述した実施例と同様の手法によって移動度を求めたところ、2.36×10⁻³ cm²/V/sの移動度が得られ、配向方向における移動度の異方性が確認された。

15

【0061】(実施例6)熱酸化膜(100nm厚)が表面に形成されているn-ドーパされたシリコン基板11の熱酸化膜上に、実施例5と同様にして、PTFE配向膜14と電極15を順次形成した。この後、作製した電極の一部をアルミホイル等にて覆いながら5, 5'-ジメチルクウインキチオフェン(以下DMQqT)を有機半導体層16として蒸着した。蒸着は、タングステンボートに10mgのDMQqTを入れ、蒸着源から基板面までの距離を10cmとし、抵抗加熱により行った。この時蒸着源に流れた電流は26~27Aであり、DMQqT層の厚みは約500nmであった。またこの時、素子のチャネル幅は100μm、チャネル長は6mmで作製を行ない、実施例5と同様にFET素子を作製した。

【0062】さらに、実施例5と同様の手法にて素子のI-V特性を測定し、移動度を求めたところ $3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ という移動度を得た。本実施例の素子においてもソース及びドレイン電極に印加される電界の方向とPTFE分子配向鎖との方向を一致させた。また、ソース及びドレイン電極に印可される電界の方向とPTFE分子配向鎖との方向を垂直に設定したFET素子を、先に記述した素子と同様の条件にて作製し、移動度を求めた。素子はチャネル幅200μm、チャネル長6mmにて作製し、 $4.74 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ の移動度が得られ、実施例5と同様に移動度の配向方向における異方性が確認された。

(比較例)熱酸化膜(100nm)が表面に形成されているn-ドーパされたシリコン基板の熱酸化膜上に、実施例5と同様に櫛形のソース及びドレイン電極を形成した。クロム及び金の膜厚は実施例5と等しくした。作製した電極の一部をアルミホイル等にて覆いながら実施例6と同様にDMQqTを蒸着した。素子を形成していない側のシリコン基板を研磨し、空気中において形成された表面酸化膜を削り取るにより、シリコン基板自身をゲート電極としてFET素子を作製した。本比較例で作製したFET素子におけるチャネル長は200μm、チャネル幅は6mmであった。

【0063】実施例5と同様の手法により移動度を求めたところ、このPTFE配向膜を持たずにDMQqTをシリコン熱酸化膜上に直接蒸着したFET素子においては移動度が $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ であった。なお、5, 5'-ジメチルクウインキチオフェンの合成は、特開平4-133351号公報にみられる記述に従った。

【0064】(実施例7)熱酸化膜が表面に形成されているn-ドーパされたシリコン基板11の熱酸化膜上に実施例5と同様にして、PTFE配向膜14と電極15を順次形成した。この後、電極の一部をアルミホイル等にて覆いながら5, 5'-ジメチルクウォータチオフェン(以下DMQtT)及び5, 5'-ジメチルクウインキチオフェン(以下DMQqT)を共蒸着した。蒸着は、タングステンボートに6.6mgのDMQtT及び3.4mgのD

16

MQqTをそれぞれ入れ、蒸着源から基板面までの距離を10cmとし、抵抗加熱により行った。この時蒸着源に流れた電流は24~26Aであった。実施例5と同様にFET素子を作製し、本実施例においては素子のチャネル幅は200μm、チャネル長は6mmとした。実施例5と同様に移動度を求めたところ、 $6.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ という高い移動度が得られた。

【0065】また、DMQtTおよびDMQqTを当重量仕込み、同様に蒸着してFET素子を作製した場合には、 $2.9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ の移動度を得た。ここで、混合するオリゴチオフェン化合物の種類及び混合比はこの実施例に特に限定されるものではない。なお、本実施例の素子においてもソース及びドレイン電極に印加される電界の方向とPTFE分子配向鎖との方向を一致させた。

【0066】図10にDMQtT/DMQqT混合薄膜(DMQtT/DMQqTの仕込み比、1/1)の偏光スペクトルを示す。460nmと400nm及び500nmと430nmのピークはそれぞれDMQtTおよびDMQqTに帰属され、PTFE配向鎖に平行の吸光度がこれに垂直の吸光度よりも大きいことが分かる。これは、混合薄膜においても両方の化合物の分子長軸が共にPTFE配向鎖に平行に配向していることを意味している。

【0067】なお比較例として、PTFE配向膜を持たず、DMQtTおよびDMQqTを単独でシリコン熱酸化膜上に直接蒸着して作製したFET素子においては、移動度はそれぞれ、 $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ 及び $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ であった。これより、本実施例の移動度は、DMQtTおよびDMQqT単独のものと比較してそれぞれ460及び130倍高い値であった。一般に、オリゴチオフェンの移動度は重合度の増加に伴って向上するので、DMQtTとDMQqTとの混合物からなる薄膜の移動度が両者単独のものよりも大きくなるということは、明かに混合による特異な効果であると考えられる。これは、配向による効果と区別して考える必要があるが、本実施例のように2種類のオリゴチオフェン化合物を同時に一方に配向させることによって、より優れた効果が実現できる。

【0068】なお、5, 5'-ジメチルクウォータチオフェンの合成は、特開平4-133351号公報にみられる記述に従った。

(実施例8)熱酸化膜(500nm厚)が表面に形成されているn-ドーパされたシリコン基板11の熱酸化膜に、実施例5と同様にして、PTFE配向膜14と電極15を順次形成した。この素子構造上に1重量%にてキシレンに溶解させたポリ(2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(以下MEH-PPV)溶液をスピンコーティング法にて塗布し、膜厚約150nmのMEH-PPV配向薄膜を作製した。この時、素子のチャネル長は100μmであり、チャネル幅は6mmであった。実施例5と同様に移動度を求めたところ、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ であった。

【0069】比較例としてPTFE配向膜14が作製さ

れていないシリコン基板上にて、素子形態及び測定条件を合わせた同条件でのFET素子作製を行い移動度を測定した結果、 $4.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。なお、本実施例の素子においてもソース及びドレイン電極に印加される電界の方向とPTFE分子配向鎖との方向を一致させた。

【0070】本実施例において、MEH-PPV膜の配向性は偏光スペクトルで観察する限り、オリゴチオフェンに比べると顕著なものではない。しかしながら、FET素子の特性は、とりわけ有機電子材料層16とゲート絶縁層12との界面から約10nmまでの深さの有機電子材料層（チャネル部）の特性に左右される。従って、たとえMEH-PPV膜が全体として十分に配向していなくても、チャネル部の配向性が良好であると素子の特性が向上するものと考えられる。本実施例におけるPTFE配向膜の使用による素子の移動度の向上は、このような作用によって解釈できるものと思われる。

【0071】なお、実施例8においてMEH-PPV以外にも溶剤に対する溶解性の優れたポリチオフェン誘導体などの導電性高分子の溶液を同様にスピンコーティング法などによってFET素子構造上にキャストして、導電性高分子膜を積層したFET素子を作製し得る。また、導電性高分子が溶剤に対する溶解性を持たない場合であっても、電解重合法などの適当な方法を用いて導電性高分子膜をFET構造上に形成できるので、これらの方法をも有効に用い得る。後者の方法については、例えば、肥塚らの文献に記載がみられる。（A. ツムラ他：アブライド フィジックス レターズ：A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando, Appl. Phys. Lett., 49, 18, 1210 (1986)）これら、一群の導電性高分子群は、通常無配向の状態において高々 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の移動度を示すに過ぎない。導電性高分子を用いて移動度を求めている例としては、nタイプのシリコン基板上にシリコン酸化膜を設け、ポリチオフェンを有機半導体層としてFET素子を作製したA. ツムラ他、アブライド フィジックス レターズ第49巻1210頁（A. Tsumura et al, Appl. Phys. Lett., 49, 18, 1210 (1986)）、nタイプのシリコン基板上にシリコン酸化膜を設け、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を有機半導体層としてFET素子を作製したA. アサディ 他、アブライド フィジックス レターズ第53巻195頁（A. Assadi, C. Svensson et al, Appl. Phys. Lett., 53, 3, 195 (1988)）、nタイプのシリコン基板上にシリコン酸化膜を設け、ポリアセチレンを有機半導体層としてFET素子を作製したJ. H. ブロングス他、ネイチャー第335巻137頁（J. H. Burroughes, C. A. Jones and R. H. Friend, Nature, 335, 137 (1988)）等が挙げられる。この点において、無配向の状態においても、およそ $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ のレベルの比較的高い移動度を示すポリフェニレンビニレンまたはこの誘導体の有機半導体層としての使用は、本実施例においても特に効果が高い。そして、このフェニレンビ

ニレン誘導体の中でも、MEH-PPVは優れた溶解性を有するために特に利用価値が高い材料である。これと同様の構造を有するポリフェニレンビニレンまたはその誘導体も同様に本実施例において有効に用いられる。後者の導電性高分子の物性については、例えば肥塚らの文献に記載がみられ、無配向の状態で $0.22 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の移動度が報告されている（H. フチガミ他：アブライド フィジックス レターズ第63巻1372頁；H. Fuchigami, A. Tsumura and H. Koezuka, Appl. Phys. Lett., 63, 10, 1372 (1993)）。

【0072】

【発明の効果】以上説明した通り、前記本発明の導電性有機材料配向膜の製造方法によれば、基板上に形成されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の上に前記式（化1）で示されるオリゴチオフェン化合物を接触させてオリゴチオフェン化合物配向膜を形成することにより、導電性有機材料配向膜を容易に形成することが可能となる。すなわち、導電性有機材料中での伝導電子の移動度を高め、各種電子素子に適用可能な導電性有機材料配向膜を提供することができる。

【0073】次に本発明の第一の有機電子素子の製造方法によれば、オリゴチオフェン化合物配向膜を、対向する2つの電極間に配置させてなる有機電子素子の製造方法であって、基板上に配向処理されて形成されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面に、オリゴチオフェン化合物を接触させ、前記ポリテトラフルオロエチレンの配向方向に沿ってオリゴチオフェン分子長軸が配向結晶化した、前記オリゴチオフェン化合物配向膜を形成することにより、優れた有機電子素子を容易に製造することができる。また、ポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面に接触させるオリゴチオフェン化合物が、異なる2種類以上のオリゴチオフェン化合物であると、それらを同時に一方向に配向させることによって、有機電子材料の特性を向上させることができる。また、オリゴチオフェン化合物の重合度が4以上6以下であると、電導度及び移動度に優れた導電性有機材料配向膜又は有機電子素子を達成できる。また、オリゴチオフェン化合物分子の両末端の α 位がアルキル基で置換されていると、移動度の高い材料を用いることにより特に優れた特性を有する電子素子を作製することができる。また、ポリテトラフルオロエチレン配向膜の上にオリゴチオフェン化合物を接触させる方法が気相法または溶液からのキャスト法であると、積層する導電性有機材料の膜厚を任意に制御することが可能となる。また、ポリテトラフルオロエチレン配向膜に気相法からオリゴチオフェン化合物を接触させる際にポリテトラフルオロエチレン配向膜を加熱しながら接触させると、さらに配向性の高い導電性有機材料配向膜を形成することが可能となる。

【0074】次に、本発明の第二の有機電子素子の製造方法によれば、前記式（化2）で示されるポリフェニレンビニレンまたはその誘導体からなる配向膜を、対向す

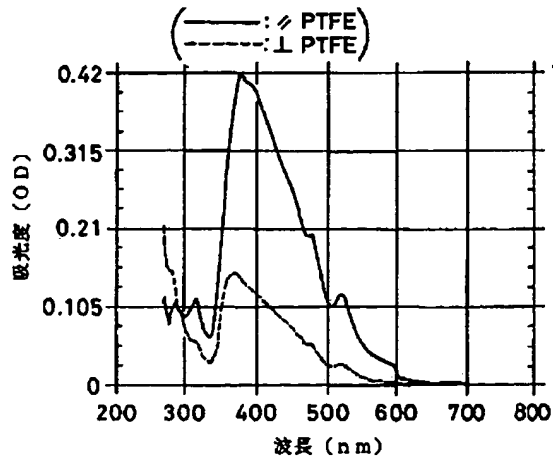
19

る2つの電極間に配置させてなる導電性有機材料配向膜を用いた有機電子素子の製造方法であって、基板上に配向処理されたポリテトラフルオロエチレン配向膜の表面にポリフェニレンビニレンまたはその誘導体を接触させて、前記ポリフェニレンビニレンまたはその誘導体からなる配向膜を形成することにより、優れた有機電子素子を容易に製造することができる。また、ポリフェニレンビニレン誘導体が、前記式(化3)で示されるポリ(2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)であると、移動度が高く、溶解性にも優れた材料を用いることにより有機電子素子の特性をさらに向上させることが可能となる。また、ポリテトラフルオロエチレン配向膜の上にポリフェニレンビニレンまたはその誘導体を接触させる方法が溶液からのキャスト法であると、積層する導電性有機材料の膜厚を任意に制御することが可能となる。すなわち、本発明によれば、オリゴチオフェン配向膜、オリゴチオフェン混合膜またはその配向膜及びポリフェニレンビニレン配向膜を用いることにより、移動度の高い電界効果トランジスタ素子などの優れた特性を持つ有機電子素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のDMSxTの偏光吸収スペクトルを示す図である。

【図1】



20

【図2】(a)は実施例1のDMSxTのTEM写真、(b)は電子線回折図を示す。

【図3】実施例2のDMQqTの偏光吸収スペクトルを示す図である。

【図4】(a)は実施例2のDMQqTのTEM写真、(b)は電子線回折図を示す。

【図5】実施例3のDMQiTの偏光吸収スペクトルを示す図である。

【図6】実施例3のDMQiTのTEM写真である。

10 【図7】実施例3のDMQiTの電子線回折図を示す。

【図8】実施例4における、基板を加熱しながらDMQqTを蒸着した試料の偏光吸収スペクトル図である。

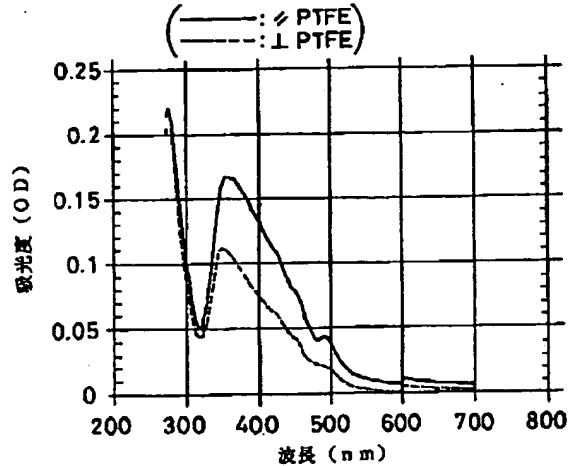
【図9】本発明の一実施例のFET素子の作製方法を示した図である。

【図10】実施例7のDMQiTおよびDMQqTからなる混合薄膜(DMQiT/DMQqTの仕込み比、1/1)の偏光スペクトルを示す。

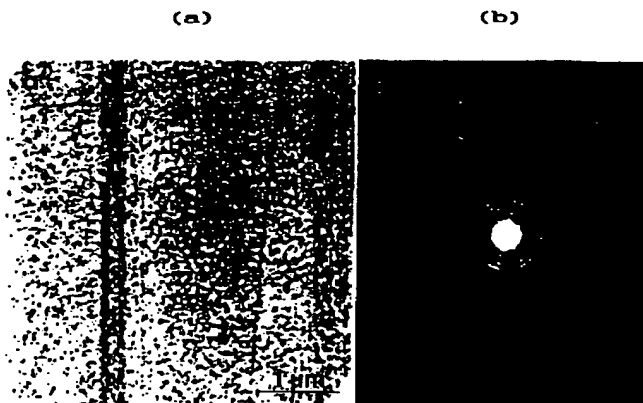
【符号の説明】

- 11 シリコン基板
- 20 12 シリコン酸化膜
- 13 PTFEロッド
- 14 PTFE配向薄膜
- 15 クロム・金電極(ソース・ドレイン電極)
- 16 有機導電性材料層

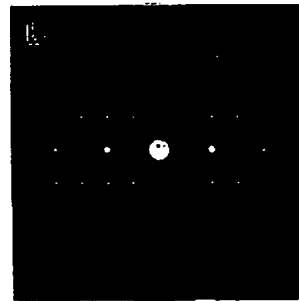
【図3】



【図2】

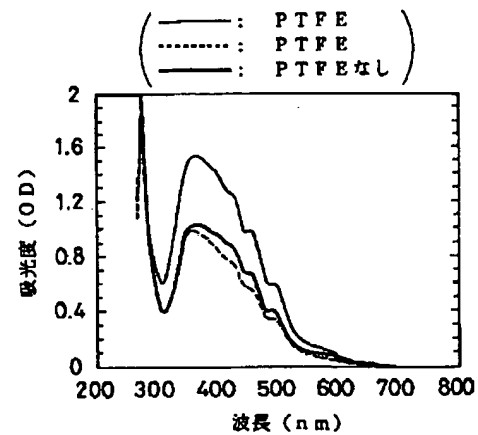
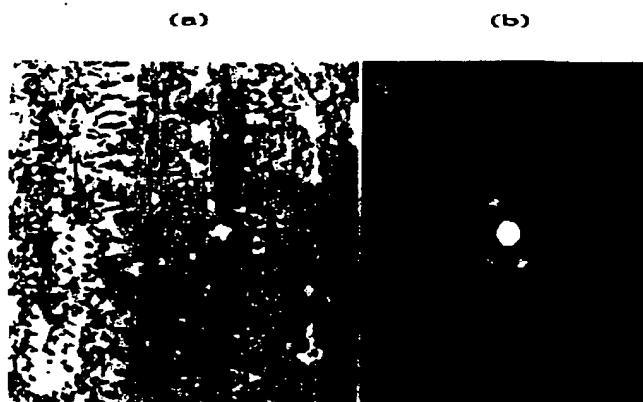


【図7】

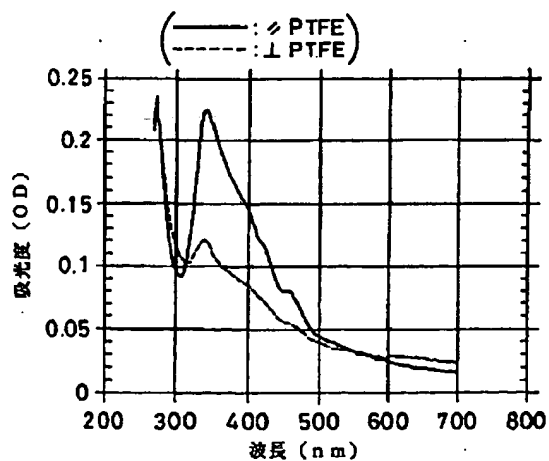


【図10】

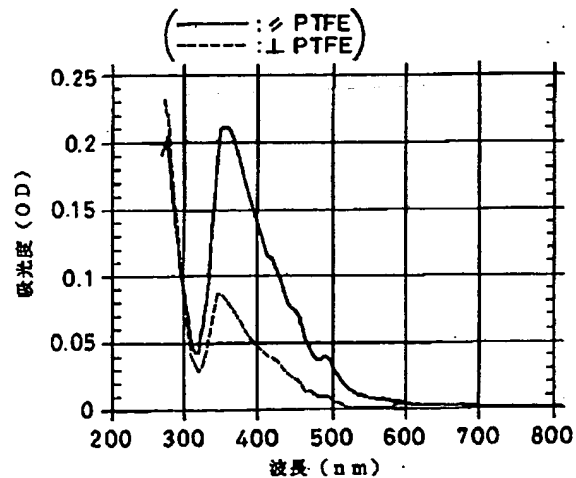
【図4】



【図5】



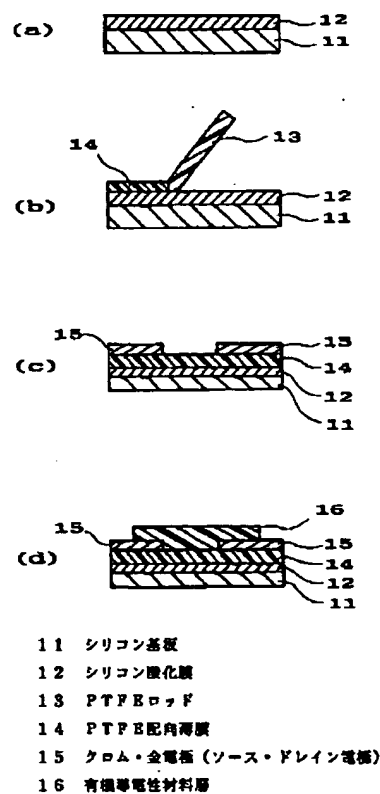
【図8】



【図6】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 ヤング ヤング
 アメリカ合衆国カリフォルニア州サンタバ
 ーバラ ユニアックスコーポレーション
 社内（番地なし）